

**PRODUCTION OF ORGANIC THIN FILM****Publication number:** JP63243298**Publication date:** 1988-10-11**Inventor:** SAJI TETSUO; HOSHINO KATSUYOSHI**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO**Classification:****- International:** C25D13/04; C25D9/02; C25D13/04; C25D9/00; (IPC1-7): C25D13/04**- european:****Application number:** JP19870075930 19870331**Priority number(s):** JP19870075930 19870331**Report a data error here****Abstract of JP63243298**

**PURPOSE:** To form the thin film of hydrophobic organic substance easily and efficiently on an electrode by using a micell formation agent consisting of ferrocene derivative to solubilize the hydrophobic organic substance in an aq. medium and electrolyzing the obtained micell soln. **CONSTITUTION:** A micell soln. is obtained by adding a micell formation agent consisting of ferrocene derivative, hydrophobic organic substance such as a coloring matter, paint, photosensitive material, organic electrically-conductive material and electric insulating material and a supporting electrolyte such as sulfate to an aq. medium, mixing and agitating the mixture. As the above-mentioned ferrocene derivative, substance obtained by bonding ferrocene or ferrocene compd. in which a suitable substituent such as alkyl group is bonded to ferrocene to an ammonium salt type cationic surfactant having 4-16C main chain is suitably used. Micell is collapsed on an anode by subjecting the micell soln. to electrolytic treatment and the above-mentioned hydrophobic organic substance is deposited to form an organic thin film.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-243298

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月11日

C 25 D 13/04

8722-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 有機薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭62-75930

⑰ 出 願 昭62(1987)3月31日

⑱ 発 明 者 佐 治 哲 夫 東京都大田区北千束1-36-10

⑲ 発 明 者 星 野 勝 義 東京都大田区矢口3-28-5

⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機薄膜の製造方法

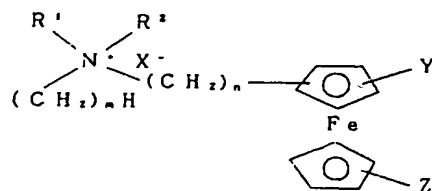
## 2. 特許請求の範囲

(1) 疎水性有機物質を、水性媒体中でフェロセン誘導体よりなるミセル化剤にて可溶化し、得られるミセル溶液を電解して電極上に前記疎水性有機物質の薄膜を形成することを特徴とする有機薄膜の製造方法。

(2) フェロセン誘導体が、炭素数4~16の主鎖を有するアンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤にフェロセン化合物が結合したものである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

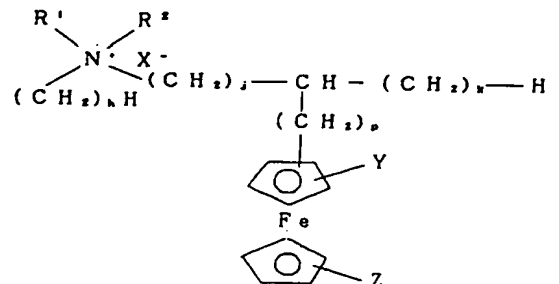
(3) フェロセン誘導体が、

一般式



(式中、R¹, R²はそれぞれ水素または炭素数1~4(但し、後述の整数mを超えない)のアルキル基を示し、Y, Zはそれぞれ水素または置換基を示し、Xはハロゲンを示す。また、m, nはm ≥ 0, n ≥ 0でありかつ4 ≤ m + n ≤ 16を満たす整数を示す。),

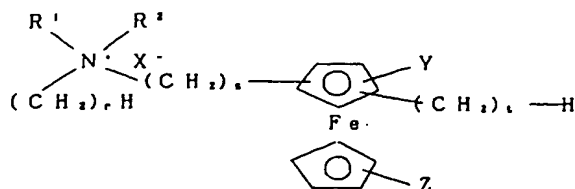
一般式



(式中、R¹, R², X, Y, Zは前記と同じ(但し、R¹, R²の炭素数は後述の整数hを超えない。)である。また、h, j, kはh ≥ 0, j ≥ 0, k ≥ 1でありかつ3 ≤ h + j + k ≤ 15を満たす整数を示し、pは0 ≤ p ≤ k - 1を満たす整数を

示す。)

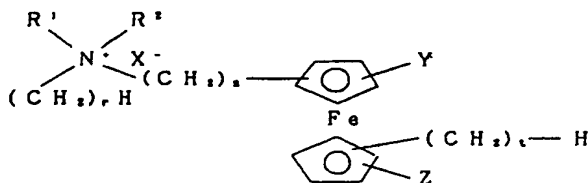
一般式



(式中、 $R^1, R^2, X, Y, Z$ は前記と同じ(但し、 $R^1, R^2$ の炭素数は後述の整数 $r$ を超えない。)である。また、 $r, s, t$ は $r \geq 0, s \geq 0, t \geq 1$ でありかつ $4 \leq r + s + t \leq 16$ を満たす整数を示す。)

あるいは

一般式



(式中、 $R^1, R^2, X, Y, Z, r, s, t$ は前

に弱い疎水性の有機物質でも容易に薄膜化しうる方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

(問題点を解決するための手段)

その結果、フェロセン誘導体をミセル化剤として用いると、水中で各種の疎水性有機物質をミセル中に取り込むことができ、これを電解処理することにより、所望の有機薄膜を電極上に形成できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、疎水性有機物質を、水性媒体中でフェロセン誘導体よりなるミセル化剤にて可溶化し、得られるミセル溶液を電解して電極上に前記疎水性有機物質の薄膜を形成することの特徴とする有機薄膜の製造方法を提供するものである。

本発明の方法は、第1図に示す如き原理にしたがって進行し、電極(陽極)上に有機薄膜が形成される。つまり、水に必要な応じて支持電解質等を加えて電気伝導度を調節した水性媒体に、フェロセン誘導体1よりなるミセル化剤と疎水性有機

記と同じである。)

で表わされるものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機薄膜の製造方法に関し、詳しくは特定のミセル化剤を用いると共に電気化学的手法を講じることにより、電子材料等に利用しうる有機薄膜を効率よく製造する方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

従来から、色素等の有機薄膜を製造する方法として、真空蒸着法、熱CVD法、プラズマCVD法、超高真空(イオンビーム、分子線エビタキシ)法、LB膜法、キャスト法などが知られている。

しかしながら、これらの方法はいずれも色素等の材料を有機溶媒に溶解させたりあるいは加熱するなどの操作を必要とするため、熱に弱い疎水性の有機物質を薄膜化することができなかった。

本発明者らは上記従来技術の欠点を解消し、熱

物質を加えて十分に混合攪拌して分散させると、疎水性有機物質2を内部にとり込んだミセル3が形成され、これを電解処理するとミセル3が陽極5に引き寄せられて陽極上でミセル中のフェロセン誘導体が電子 $e^-$ を失い(フェロセン中の $Fe^{2+}$ が $Fe^{3+}$ に酸化される)、それとともにミセルが崩壊して内部の疎水性有機物質2が陽極5上に析出して薄膜を形成する。一方、酸化されたフェロセン誘導体4は陰極6に引き寄せられて電子 $e^-$ を受け取り、再びミセルを形成し、疎水性有機物質2を内部に取り込む。

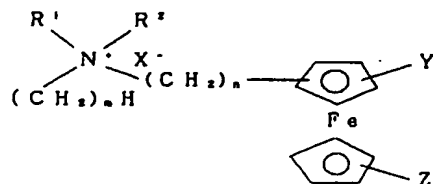
このようなミセルの形成と崩壊が繰返される過程で、疎水性有機物質2の粒子が陽極上に析出して薄膜状のものとなり、目的とする有機薄膜が形成されるのである。

本発明の方法で用いるミセル化剤は、フェロセン誘導体よりなるものである。ここでフェロセン誘導体としては各種のものがあるが、通常は炭素数4~16(好ましくは8~14)の主鎖を有するアルミニウム型(好ましくは第四級アルミニウ

μ型)のカチオン性界面活性剤にフェロセン化合物(フェロセンあるいはフェロセンに適当な置換基(アルキル基、アセチル基など)が結合したもの)が結合したものがあげられる。ここで主鎖の炭素数が少ないものでは、ミセルを形成せずまた多すぎるものでは、水に溶解しなくなるという不都合がある。

この界面活性剤にフェロセン化合物が結合する態様は様々であり、大別して界面活性剤の主鎖の末端に結合したもの、主鎖の途中に直接あるいはアルキル基を介して結合したもの、主鎖中に組み込まれたものなどの態様があげられる。

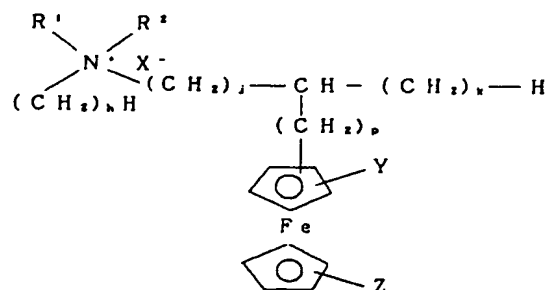
このようなフェロセン誘導体の一般式を示すと、一般式



(式中、R¹, R²はそれぞれ水素または炭素数1

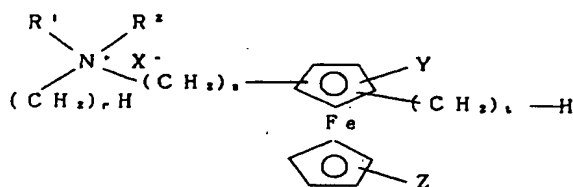
～4(但し、後述の整数mを超えない)のアルキル基を示し、Y, Zはそれぞれ水素または置換基を示し、Xはハロゲンを示す。また、m, nはm ≥ 0, n ≥ 0でありかつ4 ≤ m + n ≤ 16を満たす整数を示す。),

一般式



(式中、R¹, R², X, Y, Zは前記と同じ(但し、R¹, R²の炭素数は後述の整数hを超えない。)である。また、h, j, kはh ≥ 0, j ≥ 0, k ≥ 1でありかつ3 ≤ h + j + k ≤ 15を満たす整数を示し、pは0 ≤ p ≤ k - 1を満たす整数を示す。),

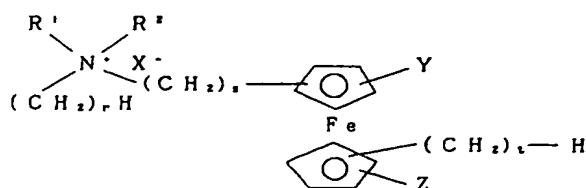
一般式



(式中、R¹, R², X, Y, Zは前記と同じ(但し、R¹, R²の炭素数は後述の整数rを超えない。)である。また、r, s, tはr ≥ 0, s ≥ 0, t ≥ 1でありかつ4 ≤ r + s + t ≤ 16を満たす整数を示す。)

あるいは

一般式

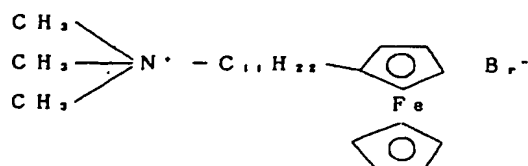


(式中、R¹, R², X, Y, Z, r, s, tは前記と同じである。)

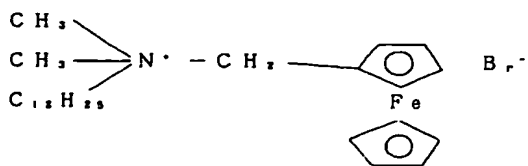
で表わされるものがあげられる。

このミセル化剤としてのフェロセン誘導体の具体を示せば

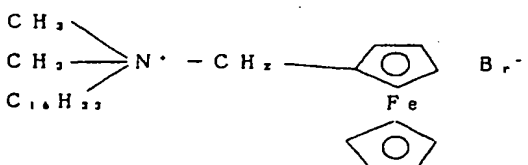
式



式



式



などがあげられる。

一方、本発明の方法で製造される有機薄膜の原料となる疎水性有機物質は、水に対して不溶性ないし難溶性であり、しかもその粒子がミセル内に取込まれ得るもの（即ち、ミセルに可溶なもの）であれば各種のものが使用可能であり、特に制限はない。例えば色素、塗料、感光材料、有機導電材料、電気絶縁材料など様々なものがあり、具体的には1,1'-ジヘプチル-4,4'-ビビリジニウムジブロマイド、1,1'-ジドデシル-4,4'-ビビリジニウムジブロマイドなどのエレクトロクロミック材料、6-ニトロ-1,3,3-トリメチルスピロー（2'H-1'-ベンゾピラン-2,2'-インドリン）（通称スピロピラン）などの感光材料（フォトリソグラフィック材料）、p-アゾキシアニソールなどの液晶表示用色素、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）とテトラチアフルバレン（TTF）との1:1錯体などの有機導電材料、ペンタエリスリトールジアクリレートなどの光硬化性塗料、ステアリン酸などの

ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウムなどの塩）が好適である。

また、本発明の方法で用いる電極は、フェロセンの酸化電位（+0.15V対飽和甘コウ電極）より貴な金属もしくは導電体であればよい。具体的にはITO（酸化インジウムと酸化スズとの混合酸化物）、白金、金、銀、グラシーカーボン、導電性金属酸化物、有機ポリマー導電体などがあげられる。

本発明の方法では、まず水性媒体中に上記のミセル化剤、支持塩ならびに疎水性有機物質を入れて、超音波、ホモジナイザーあるいは攪拌機等により充分に分散させてミセルを形成せしめ、その後必要に応じて過剰の疎水性有機物質を除去し、得られたミセル溶液を静置したままあるいは若干の攪拌を加えながら上述の電極を用いて電解処理する。また、電解処理中に疎水性有機物質をミセル溶液に補充添加してもよく、あるいは陽極近傍のミセル溶液を系外へ抜き出し、抜き出したミセ

ル溶液に疎水性有機物質を加えて充分に混合攪拌し、しかる後にこの液を陰極近傍へ戻す循環回路を併設してもよい。この際の電解条件は、各種状況に応じて適宜選定すればよいが、通常は液温0～70℃、好ましくは20～30℃、電圧0.03～1V、好ましくは0.1～0.5Vとし、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは50～300μA/cm<sup>2</sup>とする。

この電解処理を行うと、前述したように第1図に示す如き反応が進行する。これをフェロセン誘導体中のFeイオンの挙動に着目すると、陽極ではフェロセンのFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>となって、ミセルが崩壊し、疎水性有機物質の粒子（600～900Å程度）が陽極上に析出する。一方、陰極では陽極で酸化されたFe<sup>3+</sup>がFe<sup>2+</sup>に還元されてもとのミセルに戻り、このミセル形成時に水性媒体中に浮遊している疎水性有機物質が内部に取り込まれることとなる。

具体的なには、一般広く支持塩として用いられている硫酸塩（リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、アルミニウムなどの塩）、酢酸塩（リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、

ル溶液に疎水性有機物質を加えて充分に混合攪拌し、しかる後にこの液を陰極近傍へ戻す循環回路を併設してもよい。この際の電解条件は、各種状況に応じて適宜選定すればよいが、通常は液温0～70℃、好ましくは20～30℃、電圧0.03～1V、好ましくは0.1～0.5Vとし、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは50～300μA/cm<sup>2</sup>とする。

この電解処理を行うと、前述したように第1図に示す如き反応が進行する。これをフェロセン誘導体中のFeイオンの挙動に着目すると、陽極ではフェロセンのFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>となって、ミセルが崩壊し、疎水性有機物質の粒子（600～900Å程度）が陽極上に析出する。一方、陰極では陽極で酸化されたFe<sup>3+</sup>がFe<sup>2+</sup>に還元されてもとのミセルに戻り、このミセル形成時に水性媒体中に浮遊している疎水性有機物質が内部に取り込まれることとなる。

このような電解処理により、陽極上には所望する疎水性有機物質の600～900Å程度の粒子

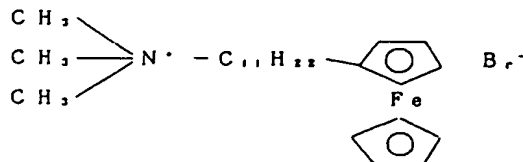
による薄膜が形成される。

#### (実施例)

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

100 ccの水に支持塩としての硫酸リチウムを0.02モル溶かし、これにミセル化剤として、



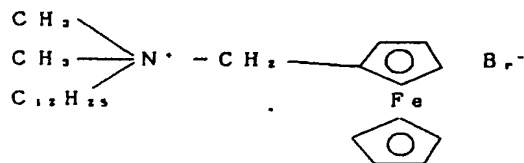
の化合物を0.2ミリモル添加し、超音波により分散させミセルを形成させた。次に、このミセル溶液に疎水性有機物質である色素(1-フェニルアゾ-2-ナフトール)を0.2ミリモル加えた後、超音波によりミセル中にこの色素を取り込ませた。その後過剰の色素を濾過により取り除き、ミセル溶液を得た。このミセル溶液を電解液として、陽極にITO、陰極に白金、参照電極に飽和

実施例1において、陽極をグラシーカーボンに、電流密度を $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に変えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成した薄膜をエタノールに溶かしたものの紫外線吸収スペクトルを第5図の曲線Aに示す。

#### 実施例 4

実施例1において、ミセル化剤として、



の化合物を用い、電流密度を $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に変えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成した薄膜のSEM写真(倍率35000倍、日本電子製JSM-T220使用)を第3図に示す。

#### 実施例 5

実施例1において、色素として1,1'-ジデシル-4,4'-ビビリジニウムジブロマイドを用

甘コウ電極を用いて、温度25℃、印加電圧0.3V、電流密度 $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で電解処理を行った。20分後、平均粒径700Åの一次粒子をもつ色素薄膜をITO上に得た。

生成した色素薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)写真(倍率35000倍、日本電子製JSM-T220使用)を第2図に示す。また、この薄膜をエタノールに溶かした紫外線吸収スペクトルを第5図の曲線Dに示す。なお、上記色素を単にエタノールに溶かしたものの紫外線吸収スペクトルを第5図の曲線Cに示したが、曲線CとDは吸収ピークが一致していることからITO上の薄膜は上記色素よりなるものであることがわかる。

#### 実施例 2

実施例1において、陽極を白金に、電流密度を $3.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に変えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成した薄膜をエタノールに溶かしたものの紫外線吸収スペクトルを第5図の曲線Bに示す。

#### 実施例 3

い、電流密度を $58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に変えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行ってITO上に薄膜を生成した。

生成した薄膜をメタノールに溶かした紫外線吸収スペクトルを第6図の曲線Bに示す。なお、上記色素をメタノールに溶かした(濃度0.042ミリモル/l)ものの紫外線吸収スペクトルを第6図の曲線Aに示す。曲線AとBは吸収ピークが一致していることからITO上の薄膜は上記色素よりなるものであることがわかる。

#### 実施例 6

実施例5において、陽極をグラシーカーボンに、電流密度を $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に変えたこと以外は、実施例5と同様の操作を行った。得られた薄膜のSEM写真(倍率500倍、日立製作所S-800使用)を第4図に示す。

#### (発明の効果)

叙上の如く本発明の方法によれば、各種の疎水性有機物質の薄膜を、有機溶剤を使用することなく、室温程度の温度にて効率よく製造することが

できる。しかも、形成される薄膜を大面積化することも、また膜厚を調節することも容易である。

したがって、本発明の方法は各種製品の塗装や着色をはじめ、光導電体材料、電力機器材料、表示デバイス材料等の電子材料、さらには感光材料、絶縁材料などの製造に幅広くかつ有効に利用される。

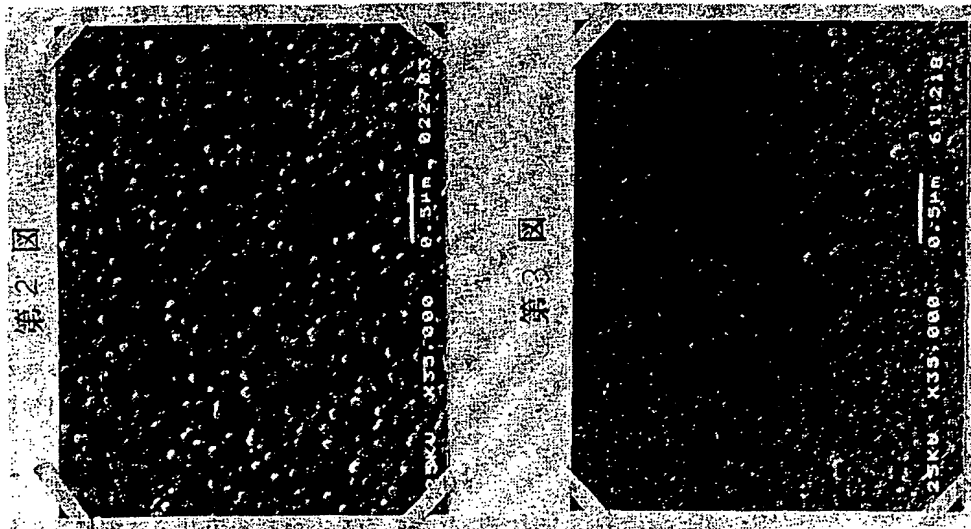
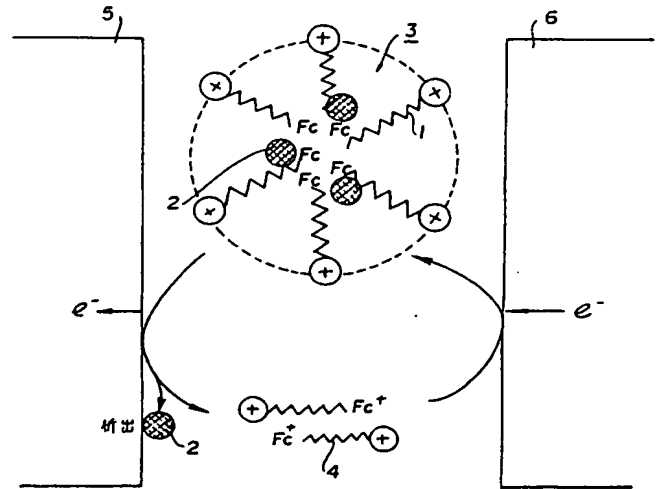
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法の原理を模式的に示す説明図、第2～4図はそれぞれ実施例1、4、6で形成された薄膜の表面構造を示す電子顕微鏡写真である。

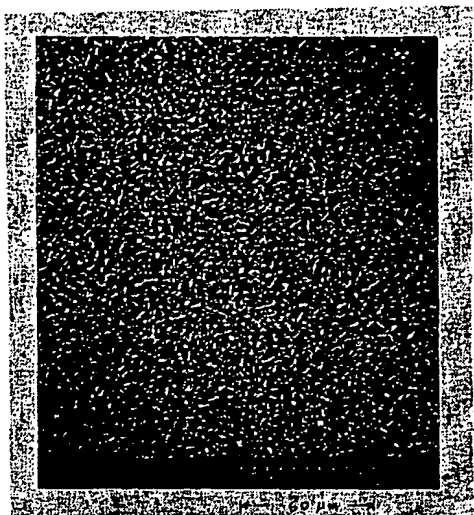
また、第5図は実施例1～3で形成された薄膜のエタノール溶液の紫外線吸収スペクトルを示し、第6図は実施例5で形成された薄膜のメタノール溶液の紫外線吸収スペクトルを示す。

なお、第1図中、1はフェロセン誘導体、2は疎水性有機物質、3はミセル、4は酸化されたフェロセン誘導体、5は陽極、6は陰極を示し、Fcはフェロセン、 $e^-$ は電子を示す。

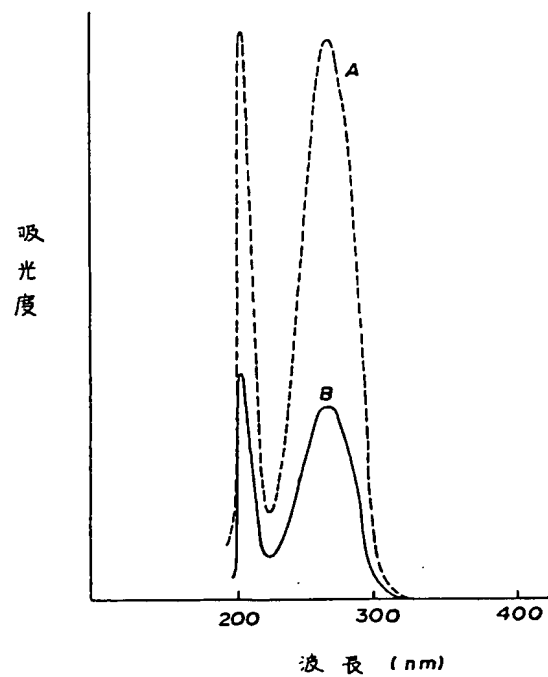
第1図



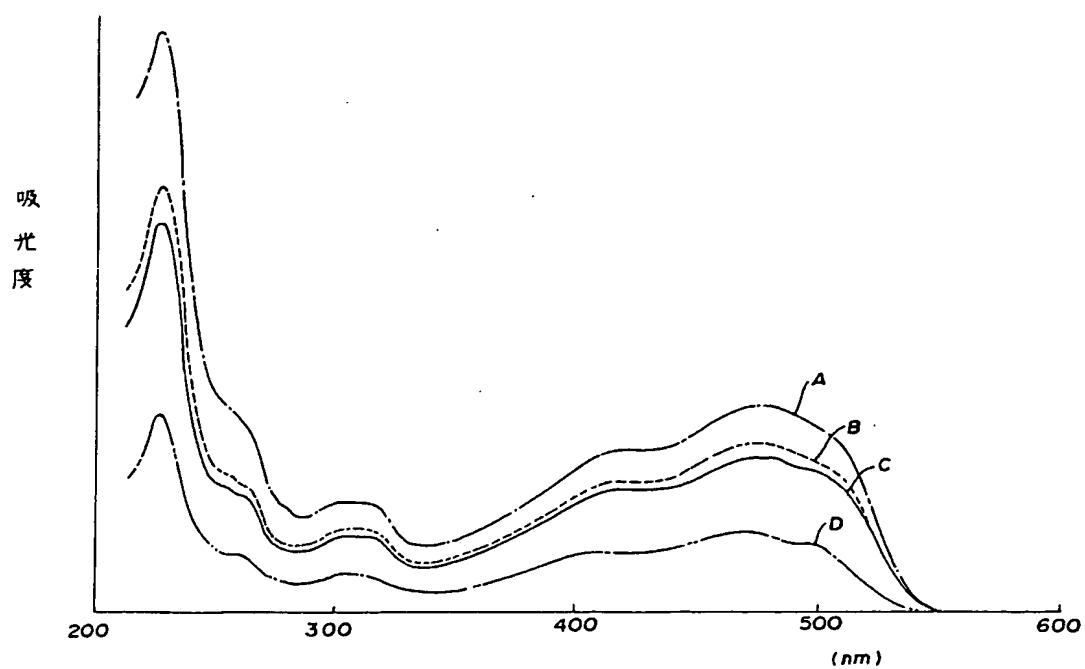
第 4 図



第 6 図



第 5 図





特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 62 年特許願第 75930 号(特開昭 63-243298 号, 昭和 63 年 10 月 11 日 発行 公開特許公報 63-2433 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 4 )

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C25D 13/04		7179-4K

平成 2. 8. 24 発行

手続補正書 (自発)

平成 2 年 5 月 7 日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

特願昭 62 - 075930

2. 発明の名称

有機薄膜の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

4. 代理人

住所 〒 105 東京都港区虎ノ門 5-10-13

マガタニビル 4 階

氏名 (7873) 弁理士 大 谷 保

電話 (459) 1291 番

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第 6 頁最終行の「アルミニウム型

(好ましくは第四級アルモニウ)を「アンモニウ

特許庁

ム型(好ましくは第四級アンモニウ)に訂正する。

(2) 同第 10 頁 2 行目の「フェロセン誘導体の具体」を「フェロセン誘導体の具体例」に訂正する。

(3) 同第 19 頁 3 行目～7 行目の「したがって、本発明の方法は各種製品の塗装や着色をはじめ、光導電体材料、電力機器材料、表示デバイス材料等の電子材料、さらには感光材料、絶縁材料などの製造に幅広くかつ有効に利用される。」を「したがって、本発明の方法は各種製品の塗装、絶縁、防錆、着色をはじめ、光導電体材料(有機電子写真感光ドラム、レーザープリンター用 OPC、複写機)、電力機器材料(太陽電池)、表示デバイス材料(EL、センサ、EC、LCD、PDP 用発光素子、非線型材料素子)、カラーフィルタ(ラップトップパソコン、液晶プロジェクター、ビューファインダ、オーロラビジョン)、メモリ材料(光メモリディスクのメモリ素子、PHB 素子)等の製造に幅広くかつ有効に利用される。」に訂正する。

(以 上)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**